



REC'D	16 FEB 2000
WIPO	PCT

FR 00 / 205

4

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

~~PRIORITY~~
~~DOCUMENT~~

COPIE OFFICIELLE

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 01 FEV. 2000

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis. rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : (1) 42.94.52.52 Télécopie : (1) 42.93.59.30

BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITE

Code de la propriété intellectuelle-Livre VI

cerfa
N° 55-1328

REQUÊTE EN DELIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réserve à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES

29 JAN 1999

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

99 01049

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT

75

DATE DE DÉPÔT

29 JAN. 1999

1

NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE



n° du pouvoir permanent

références du correspondant

téléphone

FR 61 001 K

0153046464

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention

☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité

☐ transformation d'une demande
de brevet européen

demande initiale

☐ brevet d'invention

☐ certificat d'utilité n°

date

Établissement du rapport de recherche

☐ différé

☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui

☐ non

Titre de l'invention (200 caractères-maximum)

Procédé de préparation de dérivés sulfoacétates de cellulose et produits et mélanges correspondants.

3 DEMANDEUR (S)

n° SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE (INRA)

Forme juridique

Etablissement Public

Nationalité (s) FR

Adresse (s) complète (s)

Pays

147, rue de l'Université
75007 PARIS

FRANCE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui

☒ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois

☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS

antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire - n° d'inscription)

PHÉLIP Brun
C.P.I. bm (92-1194 I)
Cabinet HARLE ET PHÉLIP

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRES ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI



BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITE

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

N/REF. FR 61 001 K/LI/PH

DEPARTEMENT DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg

75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

99 0 10 49

TITRE DE L'INVENTION :

Procédé de préparation de dérivés sulfoacétates de cellulose et produits et mélanges correspondants.

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE (INRA)

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

CHAUVELON Gaëlle

Le Grand Bras - 49170 SAINT-GEORGES/LOIRE

SAULNIER Luc

26, rue de la Carterie - 44000 NANTES

BULEON Alain

25, rue du Maréchal Juin - 44240 LA CHAPELLE/ERDRE

THIBAUT Jean-François

2, rue de la Rotonde - 44700 ORVAULT

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

PARIS, LE 29 JANVIER 1999

PHELIP Bruno

C.P.I. bm (92-1194 I)

Cabinet HARLE ET PHELIP

La présente invention concerne un procédé d'obtention directe de dérivés sulfo-acétates ainsi que des dérivés sulfo-acétates susceptibles d'être obtenus par ce procédé.

Les acétates de cellulose sont les dérivés cellulosiques les plus couramment fabriqués industriellement.

L'acétylation de la cellulose n'est actuellement pas spécifique et généralement seuls les triacétates cellulosiques sont obtenus de façon directe.

Aucun contrôle du taux d'acétylation n'est donc possible au cours de la réaction, ce qui n'est pas sans poser un problème majeur puisqu'il est admis en général que la solubilité et les propriétés du dérivé obtenu sont directement liées au degré d'acétylation de la cellulose (nombre de fonctions hydroxyles acétylées par unité d'anhydroglucose).

Dans la plupart des techniques de l'art antérieur l'obtention d'acétate de cellulose hydrosoluble, habituellement d'un degré d'acétylation compris entre 0,5 et 1, passe par la formation d'un triacétate de cellulose suivi d'une désacétylation par acétolyse, par exemple, selon Tanghe L. J., et al (1963) : « Cellulose acétate » dans *Methods in Carbohydrate Chemistry*. Vol. 3, Whistler R. L. (ed). 193-212. Academic Press, New York ou selon Samios E., et al., (1997) : « Preparation, characterization and biodegradation studies on cellulose acetates with varying degrees of substitution », *Polym.*, 38 (12) : 3045-3054. Ladite désacétylation peut être effectuée encore par méthanololyse, par exemple, selon Buchanan C. M., (1991) : « Preparation and characterization of cellulose monoacétates : the relationship between structure and water solubility », *Macromol.*, 24 : 3060-3064.

25

Ces méthodes antérieures entraînent un surcoût considérable - temps, consommation de réactifs - qui ne permet pas d'envisager une commercialisation des acétates cellulosiques hydrosolubles. Par ailleurs, au cours des étapes d'acétylation et de désacétylation il se produit une forte dépolymérisation de ces dérivés ce qui affecte leurs propriétés rhéologiques.

30

Certes selon Aikhodzhaev B. I., et al., (1982) : « Preparation and study of the properties of primary soluble cellulose acetates with low degree of substitution », il serait possible de préparer directement de l'acétate de cellulose hydrosoluble. Mais cet enseignement est muet quant à l'obtention de dérivés sulfatés et les conditions opératoires décrites semblent conduire à une forte

35

dépolymérisation de la cellulose du fait de la présence d'acide sulfurique en quantité considérable.

La présente invention vise quant à elle un procédé de préparation directe
5 de dérivés acétates de cellulose sulfatés hydrosolubles en ce sens qu'elle ne comprend pas d'étape de désacétylation préalable de triacétates de cellulose et ce pratiquement sans dépolymérisation de la chaîne de cellulose.

En particulier, l'invention concerne un procédé de préparation de dérivés acétates de cellulose sulfatés hydrosolubles dont le degré de polymérisation est
10 égal à au moins 0,8 fois celui de la cellulose initiale.

La présente invention a trait également à des sulfo-acétates de cellulose susceptibles d'être obtenus par un tel procédé et qui présentent notamment les avantages et / ou caractéristiques suivantes :

- 15 - des degrés d'acétylation variables, selon l'origine de la cellulose du matériel cellulosique de départ ;
- un degré de sulfatation de 0,6 à 0,2 (selon la durée de la réaction), étant d'environ 0,3 dans les conditions de réaction généralement utilisées ;
- un degré de polymérisation contrôlé ;
- 20 - une excellente solubilité dans l'eau et les solvants polaires, et des propriétés rhéologiques avantageuses du fait de leur haute viscosité, similaires à celles de polymères associatifs.
- une rétention d'eau en présence de sel : ils gonflent jusqu'à 190 ml / g mais restent insolubles.

25 La présente invention va maintenant être décrite de manière détaillée dans ces objets et autres caractéristiques et à l'aide d'exemples donnés à titre purement illustratif et non limitatif en référence aux Dessins annexés dans lesquels

30 la Figure 1 représente un graphique illustrant un exemple d'optimisation de la quantité d'anhydride acétique (en moles d'anhydride acétique par mole d'anhydroglucose) pour un temps d'estérification de 30 min et

la Figure 2 représente un graphique illustrant un exemple d'optimisation du temps d'estérification de la cellulose pour une quantité d'anhydride acétique
35 de 3,2 moles / mole d'anhydroglucose.

La présente invention a plus précisément pour objet un procédé de préparation directe d'un mélange de dérivés sulfo-acétates de cellulose hydrosolubles par estérification d'un matériel cellulosique, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à

(i) mettre en suspension le matériel cellulosique dans une solution d'acide acétique glacial, et éliminer l'excédent d'acide acétique ;

(ii) mettre en suspension le matériel cellulosique gonflé d'acide acétique dans une solution d'acide sulfurique dans l'acide acétique glacial et

(iii) faire réagir le matériel cellulosique en ajoutant l'anhydride acétique.

De préférence, le procédé selon l'invention comprend une étape (iv) au cours de laquelle la réaction de l'étape (iii) est stoppée par ajout d'une solution aqueuse d'acide acétique.

Selon un mode de réalisation préféré le procédé selon l'invention comprend les étapes consistant à :

(v) centrifuger éventuellement le mélange de l'étape (iv) mentionnée ci-dessus ;

(vi) laver et éliminer le culot éventuellement obtenu ;

(vii) ajouter de l'eau afin de faire précipiter les triacétates de cellulose éventuellement formés ;

(viii) centrifuger et éliminer le culot ;

(ix) neutraliser le surnageant en refroidissant éventuellement ;

(x) dialyser le précipité obtenu et

(xi) lyophiliser la solution.

Dans ce mode de réalisation, il est avantageux qu'à l'étape (vi) le culot éventuellement obtenu soit lavé à trois reprises à l'acide acétique puis à trois reprises à l'eau désionisée.

Il est également préférable de placer, à l'étape (vii), le mélange à une température de 4°C à 25°C, de préférence environ 4 °C, pendant une durée de 1 h à 24 h, de préférence environ 16 h.

Toujours dans ce mode de réalisation il est souhaitable que l'étape (ix) soit réalisée par addition lente d'une solution d'hydroxyde de sodium jusqu'à l'obtention d'un pH d'environ 7,5.

De même il est avantageux que cette même étape (ix) soit réalisée en refroidissant le mélange dans un bain de glace et de suivre le pH en continu de manière à ce que le pH ne dépasse pas 10, de préférence environ 7,5.

5 Selon un autre mode de réalisation également préféré, l'étape (x) du procédé conforme à la présente invention peut être remplacée par plusieurs lavages par des solutions éthanoliques constituées avantageusement par de l'éthanol à 60 %, 70 %, 80 % et 100 %. L'étape (xi) est alors remplacée par un séchage du précipité obtenu, la température étant d'environ 20 °C à environ 60
10 °C, de préférence environ 40 °C.

Selon l'invention, le procédé présente en outre les caractéristiques complémentaires et / ou alternatives suivantes :

- la quantité d'anhydride acétique choisie est de 3 à 7 moles / mole
15 d'anhydroglucose, de préférence d'environ 3,2 moles / mole d'anhydroglucose,
- le temps d'estérification choisi est de 1 min à 60 mn, de préférence environ 20-30 min,

- la température d'estérification choisie est d'environ 25 °C à environ 80°C, de préférence environ 40°C.

20 - le matériel cellulosique de départ est choisi dans le groupe comprenant des résidus cellulosiques purifiés à partir de co-produits issus de l'agriculture et en particulier des sons de céréales, par exemple blé et maïs, mais également des celluloses de bois, par exemple de pin..., ou de la cellulose microcristalline du commerce du type cellulose Avicel par exemple. Le procédé selon l'invention
25 montre ainsi sa faisabilité sur des sources de cellulose différentes et donc de pureté diverses, contenant notamment de 60 % à 100 % de cellulose.

- dans le cas où la cellulose provient de sons de céréales, le matériel cellulosique de départ est soumis à un traitement préalable d'extraction des
30 polymères non cellulosiques par voie acide ou alcaline ; mieux encore, ledit traitement préalable est réalisé en présence d'un agent réducteur tel que le borohydrure de sodium.

La présente invention a également pour objet un mélange de dérivés
35 sulfo-acétates de cellulose hydrosolubles susceptible d'être obtenu par le

procédé selon l'invention et caractérisé en ce que lesdits dérivés présentent un degré d'acétylation de préférence d'environ 1,5 à environ 2,4. Les groupements acétyles des sulfo-acétates participent probablement à des interactions interchaînes qui peuvent augmenter la viscosité de manière très importante.

5 De préférence les dérivés sulfo-acétates conformes à la présente invention présentent un degré de sulfatation d'environ 0,2 à environ 0,6, de préférence d'environ 0,3.

10 Les dérivés sulfo-acétates selon l'invention présentent encore les caractéristiques et / ou avantages complémentaires ou alternatifs suivants :

- seul est sulfaté le carbone en position 6 des cycles d'anhydroglucose desdits dérivés ; ainsi les sulfates augmentent le caractère hydrophile de la cellulose et tendent à rendre le dérivé hydrosoluble.

15 - lesdits dérivés sont obtenus à partir de cellulose de degré de polymérisation moyen viscosimétrique déterminé dans la cupriéthylènediamine à 25 °C d'environ 210 à 1590.

20 - la viscosité intrinsèque du mélange desdits dérivés, déterminée par extrapolation à concentration nulle de la viscosité réduite mesurée dans l'eau à 25 °C est d'environ 600 à environ 1500 ml / g et comparable à celle de la carboxyméthylcellulose.

- lesdits dérivés présentent des propriétés de rétention d'eau telles qu'en présence de sels ils gonflent, jusqu'à 200 ml / g mais restent insolubles.

25 - le mélange desdits dérivés est exempt de dérivés triacétylés qui ont été éliminés au cours du procédé.

- lesdits dérivés sont thermiquement stables pendant 16 h à 80°C, malgré la présence des groupements sulfates.

- Le mélange desdits dérivés peut se présenter sous la forme d'un gel thermoréversible et partiellement thixotrope.

Exemple 1 : Obtention de sulfo-acétates de cellulose

1.1. Les celluloses de départ

5

Les différentes celluloses ont été obtenues à partir d'un son de blé, d'un son de maïs et d'une cellulose commerciale (cellulose Avicel, vendue par Fluka). Dans le Tableau I ci-dessous sont décrits deux sons qui ont subis divers traitements d'extraction des polymères non cellulosiques (hétéroxylanes et lignine) par voie acide ou alcaline. Les conditions seront décrites ci-dessous.

10

1.1.1. Obtention des résidus cellulosiques

1.1.1.1. Mode opératoire 1

15

Le son de blé est mis en suspension (50 g / l) dans une solution d'acide sulfurique (0,5 mol / l) en présence de quelques gouttes d'octanol. La suspension est agitée pendant 12 h à 110 °C dans un bain d'huile, et à reflux. Le résidu est récupéré par filtration (porosité < 15 µm) et lavé avec de l'eau désionisée jusqu'à ce que le pH des eaux de lavage atteigne 5. Le résidu cellulosique est finalement lavé à l'éthanol (3 fois, 500 ml) puis à l'acétone (3 fois, 500 ml) et est enfin séché à l'étuve ventilée à 40 °C pendant 16 h.

20

1.1.1.2 Mode opératoire 2

25

Le son de blé de départ ou traité par l'acide sulfurique (mode opératoire 1) est agité et chauffé dans de l'eau désionisée (67 g / l) jusqu'à ce que la température atteigne 70 °C. L'acide acétique glacial (12 ml / l) et le chlorite de sodium monohydraté (17 g / l) sont alors ajoutés. Après 1 h à 70 °C, la même quantité d'acide acétique glacial et de chlorite de sodium est ajoutée et le mélange est agité pendant 1 h. Le résidu est récupéré par filtration (porosité < 15 µm) et est lavé avec de l'eau désionisée jusqu'à ce que le pH des eaux de lavage atteigne 5. Le résidu délignifié est ensuite lavé à l'éthanol (3 fois, 500 ml) puis à l'acétone (3 fois, 500 ml) et est enfin séché à l'étuve ventilée à 40 °C pendant 16 h.

30

35

1.1.1.3 Mode opératoire 3

Les sons sont mis en suspension dans une solution d'hydroxyde de potassium, 1,5 mol / l pour le son de maïs et 2 mol / l pour le son de blé. La suspension est laissée pendant 2 h à 100 °C avec une agitation manuelle périodique. Le résidu est récupéré après centrifugation (15000 g, 30 min) et est lavé avec de l'eau désionisée (3 fois , 600 ml). Le pH est ajusté à 6 avec de l'acide acétique glacial et le résidu est lavé à l'éthanol à 95 % (3 fois, 500 ml) puis à l'acétone (3 fois, 500 ml) et est enfin séché à l'étuve ventilée à 40 °C pendant 16 h. Le résidu est alors broyé et tamisé (diamètre des particules < 0,5 mm).

1.1.1.4. Mode opératoire 4

Les sons sont mis en suspension dans une solution d'hydroxyde de potassium 1,5 mol / l pour le son de maïs et 2 mol / l pour le son de blé, à laquelle on ajoute 10 g / l de borohydrure de sodium. La suspension est laissée pendant 2 h à 100 °C avec une agitation manuelle périodique. Le résidu est récupéré après centrifugation (15000 g, 30 min) et est lavé avec de l'eau désionisée (3 fois , 600 ml). Le pH est ajusté à 6 avec de l'acide acétique glacial et le résidu est lavé à l'éthanol à 95 % (3 fois, 500 ml) puis à l'acétone (3 fois, 500 ml) et est enfin séché à l'étuve ventilée à 40 °C pendant 16 h. Le résidu est alors broyé et tamisé (diamètre des particules < 0,5 mm).

1.1.1.5. Mode opératoire 5

Les sons sont mis en suspension (100 g / l) dans une solution d'hydroxyde de potassium, 1,5 mol / l pour le son de maïs et 2 mol / l pour le son de blé, à laquelle on ajoute de manière également connue 10 ml / l de peroxyde d'hydrogène 130 volumes. La suspension est laissée pendant 2 h à 100 °C avec une agitation manuelle périodique. Le résidu est récupéré après centrifugation (15000 g, 30 min) et est lavé avec de l'eau désionisée (3 fois , 600 ml). Le pH est ajusté à 6 avec de l'acide acétique glacial et le résidu est lavé à l'éthanol à 95 % (3 fois, 500 ml) puis à l'acétone (3 fois, 500 ml) et est

enfin séché à l'étuve ventilée à 40 °C pendant 16 h. Le résidu est alors broyé et tamisé (diamètre des particules < 0,5 mm).

5 Tableau I : Traitements d'extraction des polymères non cellulosiques (hétéroxylanes et lignine) des sons de blé et de maïs.

source de cellulose	échantillon	mode opératoire	traitement
son de blé	1	1+2	acide sulfurique puis chlorite de sodium
	2	2 + 3	chlorite de sodium puis hydroxyde de potassium
	3	2 + 4	chlorite de sodium puis hydroxyde de potassium + borohydrure de sodium
son de maïs	4	4	hydroxyde de potassium + borohydrure de sodium
	5	5	hydroxyde de potassium + peroxyde d'hydrogène
cellulose Avicel (Fluka)	6	-	cellulose commerciale

10 Ces conditions conduisent à des échantillons possédant des caractéristiques pouvant être très différentes, quant à la composition et à la longueur des chaînes de cellulose (Tableau II)

Tableau II : Rendement (mg / g), composition (mg / g), degré de polymérisation moyen viscosimétrique (DP_v) et cristallinité (C) des échantillons de cellulose.

5

échantillon	rendement	oses non cellulosiques	cellulose	cendres	lignine	DP_v	C
1	217	134	581	1	132	270	faible
2	201	282	554	26	7	940	faible
3	208	299	587	25	6	1150	faible
4	224	279	603	29	7	1250	faible
5	157	184	729	13	8	720	faible
6	-	trace	974	0	0	210	forte

oses non cellulosiques = hétéroxylanes (arabinose + xylose + galactose + acide glucuronique) + mannose + glucose non cellulosique.

10 DP_v = degré de polymérisation moyen viscosimétrique déterminé de manière connue dans la cupriéthylènediamine à 25 °C.

C (cristallinité) = déterminée par diffraction des rayons X (longueur d'onde sélectionnée $\lambda_{CuK\alpha 1} = 0,15405$)

Comme le montre la Figure 1, la quantité d'anhydride acétique ajoutée à un résidu cellulosique doit être inférieure d'environ 2 à 7 moles / mole d'anhydroglucose et, de préférence, environ 3,2 moles / mole d'anhydroglucose. Des quantités plus faibles d'anhydride acétique ne permettent pas l'estérification dans les conditions indiquées sur la Figure 1 (durée de 30 min et température de 40 °C) et des quantités plus élevées conduisent à la formation d'un triacétate de cellulose.

La Figure 2 montre que la durée de la réaction doit être inférieure à 1 h et de préférence d'environ 20 à 30 min dans les conditions indiquées sur la Figure 2 (température et quantité de réactif). Pour une durée de réaction supérieure ou égale à environ 1 h, l'estérification produit du triacétate de cellulose.

Les deux Figures illustrent la production d'un résidu d'estérification qui est riche en polymères non cellulosiques. Ce résidu n'est pas obtenu pour les celluloses d'une haute pureté.

1.2 Obtention des sulfo-acétates de cellulose

1.2.1 Optimisation des conditions d'obtention

Les sulfo-acétates de cellulose sont obtenus selon le protocole décrit ci-après. Deux températures de réaction ont été testées 25 °C et 40 °C. A 25 °C, aucune réaction n'est observée. L'influence de la quantité d'anhydride acétique et de la durée de la réaction ont été étudiées à 40 °C (se reporter aux Figures 1 et 2).

1.2.1. Mode opératoire

Le matériel cellulosique, obtenu comme indiqué ci-dessus, est mis en suspension dans une solution d'acide acétique (50 g / l) puis laissé sous agitation magnétique pendant 15 min à température ambiante. Après centrifugation (2250 g, 10 min, 20 °C), le surnageant est éliminé. Cette étape est répétée deux fois.

La cellulose (50 g / l) est ensuite immergée à température ambiante dans une solution d'acide acétique et d'acide sulfurique (12 g / l), et l'ensemble est agité vigoureusement pendant 1 min à température ambiante.

L'anhydride acétique (3,2 moles par mole d'anhydroglucose) est ajouté et le mélange réactionnel est agité vigoureusement pendant 1 min, puis est placé sous agitation rotative à 40 °C, pendant 30 min.

La réaction est arrêtée par ajout d'une solution d'acide acétique à 70 %, afin de détruire l'excès d'anhydride acétique, et le mélange est agité pendant 30 min à température ambiante.

Après centrifugation (2250 g, 10 min, 35 °C), le surnageant est récupéré et le culot est lavé trois fois à l'acide acétique puis 3 fois à l'eau désionisée.

L'acide acétique et les eaux de lavages sont ajoutés au surnageant.

De l'eau désionisée (4 volumes) est placée dans un tube de centrifugation et la solution d'ester cellulosique est ajoutée lentement sous agitation magnétique. Le mélange est placé à 4°C pendant 16 h afin de faire précipiter les triacétates cellulosiques éventuellement formés.

Le surnageant est récupéré par centrifugation (17500 g, 20 min, 4 °C), puis neutralisé à pH 7,5 par addition lente d'hydroxyde de sodium à 4 mol / l.

Le mélange est refroidi dans un bain de glace et le pH est suivi en continu afin d'éviter toute saponification.

Le précipité obtenu est alors dialysé contre de l'eau désionisée jusqu'à ce que la conductivité des eaux de dialyse soit inférieure à 1 $\mu\text{S} / \text{cm}$.

1.3 Résultats

25

A 40°C, les quantités d'anhydride acétique peuvent varier de 3 à 7 moles / mole d'anhydroglucose lorsque la durée de la réaction est égale à 30 min. Les rendements sont optimum pour une durée d'environ 20 min à environ 30 min, lorsque la quantité d'anhydride acétique est de 3,2 moles / mole d'anhydroglucose.

30

L'influence de la quantité d'acide sulfurique n'a pas été testée. La quantité d'acide sulfurique influence probablement le taux de sulfatation et donc la solubilité dans l'eau. Par ailleurs des quantités d'acide sulfurique trop importantes peuvent provoquer une dépolymérisation de la cellulose et donc affecter les propriétés rhéologiques des dérivés obtenus.

35

Le rendement d'estérification est élevé mais dépend de la pureté de la cellulose (Tableau III). Il varie autour de 1,3 g / g pour les résidus cellulosiques obtenus à partir de sons de céréales - dont la teneur en cellulose est comprise entre 550 et 730 mg / g et atteint 1,7 g / g pour la cellulose commerciale.

5 Les degrés d'acétylation varient de 1,8 à 2,4 et le degré de sulfatation est en majorité de 0,3 (sauf pour l'échantillon 2, où il est égal à 0,4).

10 Tableau III : rendement d'estérification (g / g), teneur en cellulose (mg / g), degrés d'acétylation (DA) et de sulfatation (DS), viscosité intrinsèque (ml / g) et cristallinité des sulfo-acétates de cellulose conformes à l'invention en fonction de la cellulose de départ.

échantillon	rendement d'estérification	cellulose	DA	DS	[η]	cristallinité
1	1,3	364	2,0	0,3	nd	nulle
2	1,2	408	2,4	0,4	1534	nulle
3	1,2	434	1,9	0,3	768	nulle
4	1,2	443	1,8	0,3	637	nulle
5	1,3	445	1,8	0,3	642	nulle
6	1,7	531	2,3	0,3	1470	nulle

15 η = viscosité intrinsèque dans l'eau à 25 °C. Des mesures d'écoulement dans un tube capillaire de type Ubbelohde (diamètre : 0,52) ont été réalisées à différentes concentrations. La viscosité intrinsèque est alors déterminée par extrapolation à concentration nulle de la viscosité réduite.

nd = non mesurée.

20 L'absence de dépolymérisation de la cellulose au cours de la réaction d'estérification a été mis en évidence pour l'échantillon 6 (Tableau III) : le degré de polymérisation du dérivé est donc le même que celui de la cellulose de départ. Celui-ci varie de 210 à 1250 pour les échantillons 1 à 6 (Tableau II) et il ne semble pas affecter les rendements d'estérification et les propriétés des
25 dérivés cellulosiques.

1.4 Propriétés des sulfo-acétates de cellulose conformes à l'invention

La solubilité dans l'eau et les solvants polaires est liée à la présence des sulfates qui rendent les polymères suffisamment hydrophiles, comme déjà
5 mentionné.

Par ailleurs, les acétyles confèrent aux dérivés de la présente invention ses propriétés associatives intéressantes : viscosité intrinsèque élevée et dépendante du degré d'acétylation (Tableau III). La viscosité intrinsèque élevée (650 - 1500 ml / g) et comparable à celle de la carboxyméthylcellulose implique des
10 propriétés épaississantes potentiellement intéressantes.

Exemple 2 : Obtention de gels thermoréversibles à base de sulfo-acétates de cellulose de l'invention.

15 Comme autres propriétés intéressantes conférées aux dérivés de l'invention par les groupements acétyles on peut citer la thixotropie et la gélification après traitement thermique.

La solubilisation doit se faire de préférence à chaud pour obtenir une solution limpide à une température d'environ 25 °C à environ 100 °C, mieux encore d'environ 80 °C. Pour une concentration de 20 mg / ml et après
20 solubilisation à 80 °C et refroidissement lent, par exemple diminution de 1 °C / min pour atteindre 20 °C, un gel faible est obtenu, caractérisé par la valeur des modules G' et G'' (respectivement modules de stockage et de perte) qui s'élèvent respectivement à 550 et 80 Pa à 1 rad / s et en appliquant une
25 amplitude de déformation de 5 %. Ce gel est d'autant plus fort c'est à dire des valeurs de modules G' et G'' plus élevées et l'écart entre les modules plus important, que la concentration est élevée et la descente en température lente. Pour des concentrations comprises entre environ 10 et environ 20 mg / ml, la solution obtenue est très visqueuse (G' compris entre 10 et 60 Pa à 1 rad / s et
30 G'' compris entre 0,5 et 5 Pa à 1 rad / s). Pour des concentrations inférieures à environ 10 mg / ml, on obtient une solution peu visqueuse.

2.1 Propriétés des gels de sulfo-acétate de cellulose

5 Les gels à base de sulfo-acétates de cellulose conformes à l'invention sont thermoréversibles (aucune perte des propriétés rhéologiques n'est observée après un traitement thermique) et partiellement thixotropes (la destruction du gel en appliquant un cisaillement n'est pas irréversible et après repos, il tend à retrouver son état initial).

10 Les traitements thermiques ne provoquent pas de dégradation de la liaison ester sulfurique. Il n'y a donc pas de libération d'acide sulfurique qui pourrait, au cours du temps, hydrolyser le polymère.

Au sens de la présente description, l'expression « acide acétique glacial » doit être comprise comme signifiant de l'acide acétique sensiblement pur à 100 %.

REVENDECATIONS

1. Procédé de préparation directe d'un mélange de dérivés sulfo-acétates de cellulose hydrosolubles par estérification d'un matériel cellulosique, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à

5 (i) mettre en suspension le matériel cellulosique dans une solution d'acide acétique glacial, et éliminer l'excédent d'acide acétique ;

(ii) mettre en suspension le matériel cellulosique gonflé d'acide acétique dans une solution d'acide sulfurique dans l'acide acétique glacial et

(iii) faire réagir le matériel cellulosique en ajoutant de l'anhydride acétique.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il comprend une étape (iv) au cours de laquelle la réaction de l'étape (iii) est stoppée par ajout d'une solution aqueuse d'acide acétique.

3. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce qu'il comprend, les étapes consistant à

(v) centrifuger éventuellement le mélange de l'étape (iv) mentionnée ci-dessus ;

20 (vi) laver et éliminer le culot éventuellement obtenu ;

(vii) ajouter de l'eau afin de faire précipiter les triacétates de cellulose éventuellement formés ;

(viii) centrifuger et éliminer le culot ;

(ix) neutraliser le surnageant en refroidissant éventuellement ;

25 (x) dialyser le précipité obtenu et

(xi) lyophiliser la solution.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'à l'étape (vi), le culot est lavé à trois reprises à l'acide acétique puis à trois reprises à l'eau désionisée.

5. Procédé selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que, à l'étape (vii), le mélange est placé à une température d'environ 4°C pendant une durée d'environ 16 h.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendication 3 à 5, caractérisé en ce que l'étape (ix) est réalisée par addition lente d'une solution d'hydroxyde de sodium jusqu'à l'obtention d'un pH d'environ 7,5.

5

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, caractérisé en ce que, à l'étape (ix), le mélange est refroidi dans un bain de glace et le pH est suivi en continu de manière à ce que le pH ne dépasse pas 10, de préférence environ 7,5.

10

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la quantité d'anhydride acétique choisie est de 3 à 7 moles / mole d'anhydroglucose, de préférence d'environ 3,2 moles / mole d'anhydroglucose.

15

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le temps d'estérification choisi est d'environ 1 min à environ 60 min, de préférence environ 20-30 min.

20

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la température d'estérification choisie est de 25 °C à 80 °C, de préférence environ 40°C.

25

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le matériel cellulosique de départ est choisi dans le groupe comprenant des résidus cellulosiques purifiés à partir de co-produits issus de l'agriculture et en particulier des sons de céréales, par exemple blé et maïs, mais également des celluloses de bois, par exemple de pin, ou de la cellulose microcristalline

30

12. Mélange de dérivés sulfo-acétates de cellulose hydrosolubles susceptible d'être obtenu par un procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que lesdits dérivés présentent un degré d'acétylation de 1,5 à 2,4.

35

13. Mélange de dérivés selon la revendication précédente caractérisé en ce que lesdits dérivés présentent un degré de sulfatation de 0,2 à 0,6, de préférence d'environ 0,3.

5 14. Mélange de dérivés selon les revendications 12 ou 13 caractérisé en ce que seul est sulfaté le carbone en position 6 des cycles d'anhydroglucose desdits dérivés.

10 15. Mélange de dérivés selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisé en ce que lesdits dérivés présentent un degré de polymérisation moyen viscosimétrique pratiquement identique à celui de la cellulose de départ, par exemple de 210 à 1500.

15 16. Mélange de dérivés selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, caractérisé en ce que la viscosité intrinsèque dudit mélange est d'environ 600 à environ 1500 ml / g.

20 17. Mélange selon l'une quelconque des revendications 12 à 16, caractérisé en ce que lesdits dérivés présentent des propriétés de rétention d'eau telles qu'en présence de sels ils gonflent, jusqu'à 200 ml / g tout en restant insolubles.

25 18. Mélange selon l'une quelconque des revendications 12 à 17, caractérisé en ce qu'il est exempt de dérivés triacétylés.

19. Mélange selon l'une quelconque des revendications 12 à 18, caractérisé en ce que lesdits dérivés sont thermiquement stables pendant 16 h à 80°C.

30 20. Mélange selon l'une quelconque des revendications 12 à 19, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'un gel thermoréversible et partiellement thixotrope.

Le Mandataire
Cabinet HARTIG & HOFFMANN

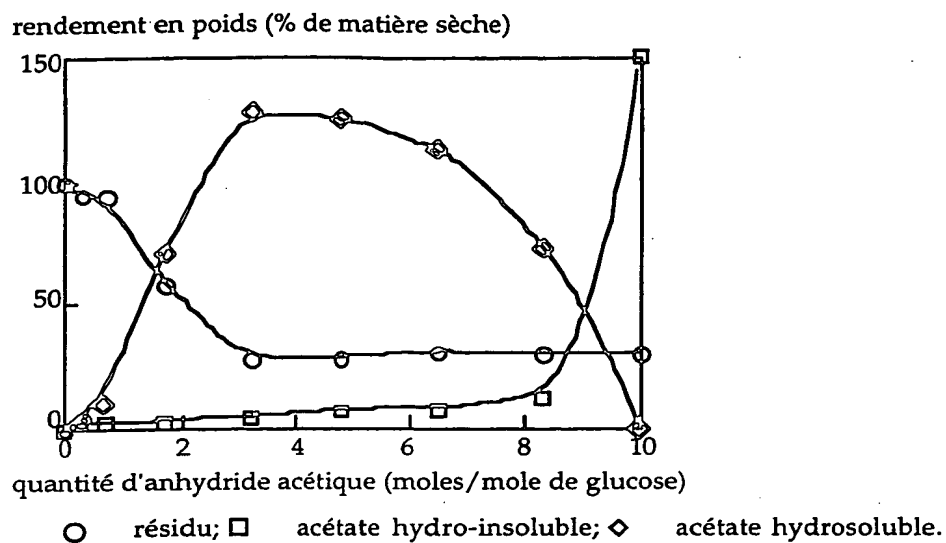


Figure 1: Optimisation de la quantité d'anhydride acétique (temps d'estérification: 30 min; échantillon 1)

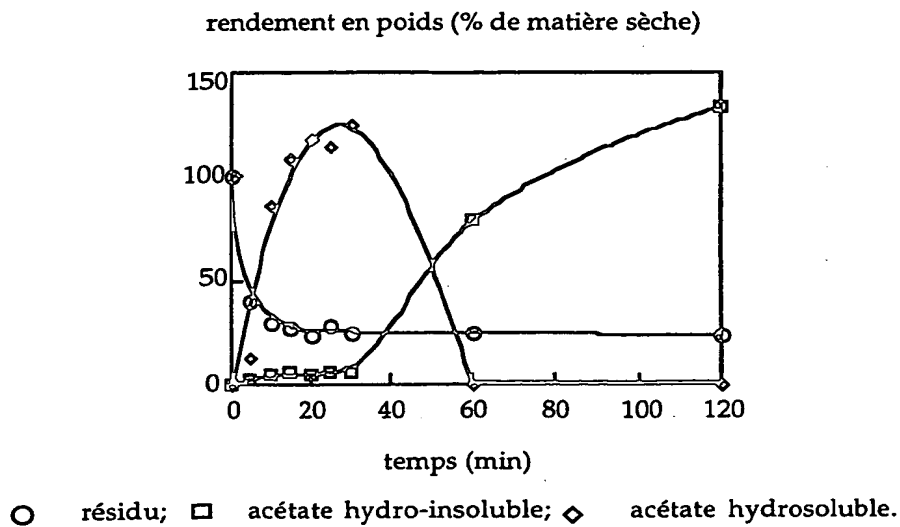


Figure 2: Optimisation du temps d'estérification de la cellulose (anhydride acétique: 3,2 moles /mole de glucose; échantillon 1)